

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

000613573

WPI Acc No: 1968-45248P/196801

A process for the preparation of polybenzimidazoles comprises heating at least one salt of an aromatic tetramine together with at least one dicarboxylic acid or

Number of Countries: 002 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
US 3313783	A					196801 B
DE 1301578	A					196801

Abstract (Basic): US 3313783 A

A process for the preparation of polybenzimidazoles comprises heating at least one salt of an aromatic tetramine together with at least one dicarboxylic acid or its ester, acid halide, amide, hydrazide or nitrile, in the presence of a liquid polyphosphoric acid as specified, at a temperature of from 100 deg. to 250 deg.C until the polycondensation reaction is completed. The products may be used for production of shaped articles having high thermal stability, such as fibres, films and other heat-resistant materials.

Title Terms: PROCESS; PREPARATION; COMPRISE; HEAT; ONE; SALT; AROMATIC; TETRAMINE; ONE; ACID

Derwent Class: A00

File Segment: CPI

AN

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 08 g  
D 01 f

BEST AVAILABLE COPY

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 39 b5, 33/02  
39 b5, 53/14  
29 b, 3/60

10

11

21

22

44

# Auslegeschrift 1 301 578

Aktenzeichen: P 13 01 578.6-44 (T 24324)

Anmeldetag: 18. Juli 1963

Auslegetag: 21. August 1969

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 20. Juli 1962

33

Land: Japan

31

Aktenzeichen: 29861

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Polybenzimidazolen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Teijin Ltd., Osaka (Japan)

Vertreter: Wiegand, Dr. E.; Niemann, Dipl.-Ing. W.; Patentanwälte,  
8000 München und 2000 Hamburg

72

Als Erfinder benannt: Iwakura, Yoshio; Uno, Keikichi; Imai, Yoshio; Tokio

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

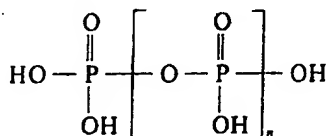
AN  
AM

Für die Herstellung von Polybenzimidazolen ist die direkte Schmelzpolykondensation eines aromatischen Tetramins mit einem Dicarbonsäurederivat bei hoher Temperatur bekannt (französische Patentschrift 1 303 849 und Journal of Polymer Science, Bd. 50, S. 511 bis 539).

Bei der praktischen Durchführung des bekannten Verfahrens wurden jedoch die in Form ihrer anorganischen Salze vorliegenden aromatischen Tetramine durch Neutralisation zuerst in die freien Amine umgewandelt und dann mit Dicarbonsäurederivaten in der Schmelze polykondensiert. Dabei müssen, da freie Amine instabile Verbindungen darstellen und sehr empfindlich gegenüber Oxydation sind, das Freisetzen der Amine aus den anorganischen Säuresalzen durch Neutralisation und die nachfolgenden Umsetzungen unter völliger Abwesenheit von Sauerstoff ausgeführt werden. Dies führt dazu, daß die bekannte Arbeitsweise unvermeidlich sehr kompliziert und kostspielig ist.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens zur Herstellung von Polybenzimidazolen unmittelbar aus den sehr stabilen anorganischen Säuresalzen von aromatischen Tetraminen unter Anwendung eines bestimmten Kondensationsmittels.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polybenzimidazolen auf der Basis von aromatischen Tetraminen und Dicarbonsäuren durch Polykondensation in der Schmelze, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man mindestens ein Salz aus einem aromatischen Tetramin und einer anorganischen Säure mit mindestens einer Dicarbonsäure oder einem ihrer polykondensationsfähigen Derivate in Gegenwart einer Polyphosphorsäure der allgemeinen Formel



( $n$  = ganze Zahl von 1 bis 6) auf 100 bis 250 C erhitzt.

Auf dem Gebiet der organischen Chemie ist es an sich bekannt, Polyphosphorsäure als Kondensationsmittel bei gewissen Kondensationsreaktionen, z. B. bei der Kondensation von freiem o-Phenylendiamin und Benzoesäure, zur Herstellung von Monobenzimidazol zu verwenden.

Bei dem Verfahren gemäß der Erfindung wird jedoch ein aromatisches Tetramin nicht in seiner freien Form, sondern in der sehr stabilen Form von Säuresalzen eingesetzt.

Es hat sich nun gezeigt, daß bei der Herstellung von Polybenzimidazol durch direkte Umsetzung anorganischer Säuresalze eines aromatischen Tetramins mit Dicarbonsäuren oder deren Derivaten die erfindungsgemäß verwendete Polyphosphorsäure ein besonders geeignetes Kondensationsmittel ist, wodurch die Herstellung des gewünschten Polybenzimidazols durch die genannte direkte Umsetzung in einfacher und technisch vorteilhafter Weise ermöglicht wird.

Beispiele von aromatischen Tetraminen, aus denen sich die bei dem Verfahren gemäß der Erfindung verwendeten anorganischen Salze aufbauen, sind: 1,2,4,5-Tetraminobenzol, 2,3,6,7-Tetraminophthalin, 3,4,

3',4'-Tetraminodiphenyl, 3,4,3',4'-Tetraminodiphenyläther, 3,4,3',4'-Tetraminodiphenylthioäther, 3,4,3',4'-Tetraminodiphenylsulfon, 3,4,3',4'-Tetraminodiphenylmethan, 3,4,3',4'-Tetraminodiphenyläthan oder 3,4,3',4'-Tetraminodiphenyl-2,2-propan.

Die anorganischen Säuren, welche in diesen aromatischen Tetraminsalzen vertreten sind, sind z. B. Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure.

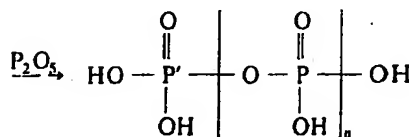
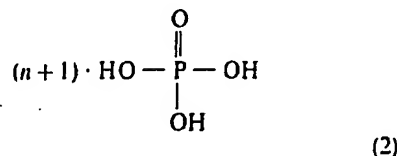
Die Dicarbonsäuren, welche bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden können, sind aromatischer, aliphatischer oder cycloaliphatischer Natur.

Beispiele derartiger Säuren sind: Isophthalsäure, Terephthalsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, 3,3'-Diphenyldicarbonsäure, 2,2'-Diphenyldicarbonsäure, 4,4'-Diphenylätherdicarbonsäure, 3,3'-Diphenylätherdicarbonsäure, 4,4'-Diphenylthioätherdicarbonsäure, 3,3'-Diphenylthioätherdicarbonsäure, 4,4'-Diphenylmethandicarbonsäure, 3,3'-Diphenylmethandicarbonsäure, 4,4'-Diphenyl-2,2-propandicarbonsäure, 3,3'-Diphenyl-2,2-propandicarbonsäure, 4,4'-Diphenylsulfondicarbonsäure, 3,3'-Diphenylsulfondicarbonsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 1,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,5-Furandicarbonsäure, 2,4-Pyridindicarbonsäure, 2,5-Pyridindicarbonsäure, 2,6-Pyridindicarbonsäure und 3,5-Pyridindicarbonsäure; ferner Oxalsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecamethylenedicarbonsäure, Eicosamethylenedicarbonsäure und Fumarsäure; ferner 1,3-Cyclohexandicarbonsäure und 1,4-Cyclohexandicarbonsäure.

An Stelle der Dicarbonsäure können deren polykondensationsfähige Derivate treten, welche mit der Aminogruppe der genannten aromatischen Tetramine unter Bildung der Carbonamidgruppe ( $-\text{NHCO}-$ ) reagieren. Beispiele solcher Derivate sind aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Ester, Säurehalogenide, Säureamide, Säurehydrazide und Nitrile der vorstehend genannten Dicarbonsäuren.

Gemäß der Erfindung werden die Dicarbonsäure oder deren Derivat vorzugsweise im Verhältnis von etwa 1 Mol je Mol des anorganischen Säuresalzes des aromatischen Tetramins verwendet. Die Menge an Dicarbonsäure oder deren Derivat muß jedoch nicht sehr genau in dem Bereich von 1 Mol liegen, sondern kann innerhalb eines Bereichs von 0,8 bis 1,2 Mol schwanken.

Die gemäß der Erfindung verwendete Polyphosphorsäure kann beispielsweise dadurch erhalten werden, daß man Phosphorpentoxid zu Orthophosphorsäure gibt und das Ganze auf etwa 300 C erhitzt. In der nachstehenden Gleichung

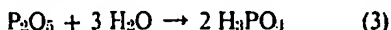


bedeutet  $n$  eine positive ganze Zahl von 1 bis 6.

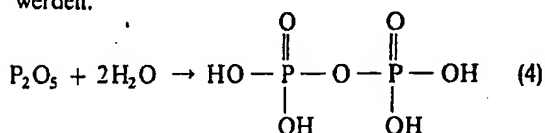
1 301 578

3

Es wird angenommen, daß Polyphosphorsäure eine Mischung der Verbindungen der vorstehenden allgemeinen Formel mit unterschiedlichen Werten von  $n$  darstellt. Für das Verfahren gemäß der Erfindung kann jede beliebige Polyphosphorsäure der vorstehenden Formel verwendet werden, in welcher der mittlere Wert von  $n$  1 bis 6 ist und welche bei 100 bis 250°C, den Reaktionstemperaturen des Verfahrens gemäß der Erfindung, eine Flüssigkeit darstellt. Orthophosphorsäure wird gemäß der nachstehenden Gleichung erhalten:



Wenn das quantitative Verhältnis von  $P_2O_5$  zu Wasser ( $H_2O$ ) in der Reaktion das in der vorstehenden Reaktionsgleichung (3) gegebene Verhältnis übersteigt, werden beispielsweise gemäß der nachstehenden Formel Polyphosphorsäuren erhalten, welche für das Verfahren gemäß der Erfindung verwendet werden.

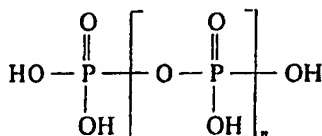


(Pyrophosphorsäure)

Das bedeutet, daß die Polyphosphorsäure des Verfahrens gemäß der Erfindung durch die verwendete Menge an  $P_2O_5$  definiert werden kann. Falls die verwendete Menge an  $P_2O_5$  100% beträgt, dann wird  $n$  in Formel (2) größer als Null, und das bedeutet, daß die verwendete Menge an  $P_2O_5$  gemäß Formel (3) mehr als 100% beträgt.

Bei dem Verfahren gemäß der Erfindung ist die entsprechend der vorstehenden Definition besonders bevorzugte Polyphosphorsäure das Produkt der Umsetzung, bei welcher die verwendete Menge  $P_2O_5$  etwa 116% beträgt.

Es ist jedoch die bei dem Verfahren gemäß der Erfindung brauchbare Polyphosphorsäure nicht auf die gemäß der Umsetzungen der vorstehend angegebenen Gleichungen (2) und (4) hergestellten Polyphosphorsäuren beschränkt, sondern es kann jede beliebige Polyphosphorsäure der Formel



in welcher  $n$  als mittlerer Wert eine positive ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt und welche zwischen 100 und 250°C eine Flüssigkeit ist, verwendet werden.

Diese Polyphosphorsäure wird sowohl als Kondensationsmittel für die aromatischen Tetramine und Dicarbonsäuren als auch als Lösungsmittel für die Ausgangsmaterialien und das Polymerisat gemäß der Erfindung verwendet.

Da die Polyphosphorsäure nicht nur als Kondensationsmittel, sondern auch als Lösungsmittel dient, wird bei dem Verfahren gemäß der Erfindung bevorzugt, die Polyphosphorsäure in einer Menge zu verwenden, die das 5- bis 40fache, insbesondere das 15- bis 30fache, des Gewichtes des Säuresalzes des aromatischen Tetramins beträgt.

Das Verfahren gemäß der Erfindung wird bei 100 bis 250°C, vorzugsweise 180 bis 220°C, bei Ver-

4

wendung einer aromatischen Dicarbonsäure und bei 120 bis 160°C bei Verwendung einer aliphatischen Dicarbonsäure unter gewöhnlichem oder verringertem Druck ausgeführt werden.

Obwohl die Reaktion gemäß der Erfindung in Gegenwart von Luft oder Sauerstoff verläuft, soll, wenn möglich, Luft oder Sauerstoff vorzugsweise nicht vorhanden sein. Daher wird das Verfahren gemäß der Erfindung in besonders bevorzugter Weise unter einer inerten Gasatmosphäre, wie Kohlendioxyd oder Stickstoff, ausgeführt.

Die Reaktion wird so vorgenommen, daß man ein anorganisches Salz eines aromatischen Tetramins in Polyphosphorsäure auflöst, dazu eine Dicarbonsäure oder ein Derivat derselben gibt und die Mischung unter Rühren erhitzt. Die Zeit, die zur Vervollständigung der Reaktion nötig ist, variiert in Abhängigkeit von der verwendeten Dicarbonsäure. Die Vervollständigung der Reaktion zeigt sich durch einen Anstieg der Lösungsviskosität an. In sämtlichen Fällen verläuft die Reaktion quantitativ. Nach der Vollendung der Reaktion wird das harzähnliche Produkt durch Eingießen der Reaktionsmischung in Wasser isoliert.

Bei dem Verfahren wirkt Polyphosphorsäure sowohl als Lösungsmittel als auch als Kondensationsmittel, und es können Polybenzimidazole hohen Molekulargewichts sehr leicht in hoher Ausbeute erhalten werden, wobei die Reaktionstemperatur ebenfalls leicht im Vergleich mit bekannten Verfahren geregelt werden kann.

Die nach dem Verfahren gemäß der Erfindung erhaltenen Polybenzimidazole hohen Molekulargewichts besitzen ausgezeichnete thermische Stabilität und ebenfalls hohe Beständigkeit gegenüber Lösungsmitteln.

Die Produkte werden für die Herstellung unterschiedlich geformter Gegenstände verwendet, welche hohe thermische Stabilität besitzen, wie Fasern, Filme und andere wärmebeständige Materialien.

#### Beispiel 1

In einem mit einem Rührer, einem Stickstoffeinlaßrohr und einem Gasauslaßrohr ausgestatteten Dreihalskolben wurden 60 g 116%iger Polyphosphorsäure eingebracht und unter Rühren in  $N_2$ -Strom auf 140°C erhitzt. Hierzu wurden 20 g 3,4,3',4'-Tetraminodiphenyltetrahydrochlorid ( $C_{12}H_{14}N_4 \cdot 4HCl \cdot 2H_2O$ ) zugegeben, gelöst und entgast. Dieser Lösung wurden 0,8 g Isophthalamid zugesetzt und die Temperatur wurde erhöht. Nach 12 Stunden kontinuierlichem Erhitzen bei 200°C wurde die Reaktionsmischung viskos. Danach wurde die Lösung in Wasser gegossen, mit Wasser und anschließend mit alkalischem Wasser gewaschen und darauf filtriert und getrocknet. Es wurden 1,5 g eines geblichbraunen harzartigen Produkts erhalten. Die reduzierte spezifische Viskosität ( $\eta_{sp}/C$ ) des Polymerisats in konzentrierter Schwefelsäure bei 30°C und bei einer Konzentration von 0,2 g/100 ml betrug 1,68. Das Polymerisat hatte faser- und filmbildende Eigenschaften.

#### Beispiele 2 bis 25

Nachstehend sind die Beispiele der Reaktion zwischen 3,4,3',4'-Tetraminodiphenyltetrahydrochlorid und verschiedenen Dicarbonsäurederivaten aufgeführt. Die Reaktionsbedingungen sind gleich denjenigen von Beispiel 1.

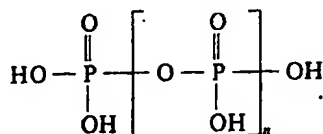
Beispiel	Dicarbonsäure-Derivat g	Tetraminhydrochlorid g	Polyphosphorsäure g	Reaktionsbedingungen °C/Std.	$\eta_{sp}/C^*)$
2	Isophthalsäure, 0,85	2,0	53	170/4,5 und 200/17	1,38
3	Dimethylisophthalat, 1,0	2,0	63	140/7 und 180/24	0,37
4	Isophthaloylchlorid, 1,0	2,0	56	160/5,5 und 200/8	0,19
5	Isophthalamid, 0,8	2,0	58	160/8 und 200/9	0,49
6	Isophthalamid, 0,82	2,0	56	200/25,5	1,25
7	Isophthalsäurenitril, 0,65	2,0	51	200/30	0,55
8	Terephthalsäure, 0,85	2,0	59	200/20	0,54
9	Dimethylterephthalat, 1,0	2,0	57	200/2	2,76
10	Dimethylterephthalat, 1,0	2,0	60	200/4,5	2,59
11	Terephthalamid, 0,8	2,0	56	200/5,5	1,08
12	Terephthalamid, 0,82	2,0	51	200/7,5	1,20
13	Dimethyl-2,5-pyridin-dicarboxylat, 1,0	2,0	62	180/18	0,17
14	Oxamid, 0,45	2,0	56	100/7 und 120/21	0,06
15	Adipinsäure, 0,75	2,0	55	200/21,5	0,13
16	Azelainsäure, 0,94	2,0	51	140/0,5	1,04
17	Sebacinsäure, 1,0	2,0	53	140/1	3,31
18	Sebacinsäure, 1,01	2,0	52	140/0,5	0,74
19	Sebacamid, 1,0	2,0	51	140/6,5 und 160/7,5	0,11
20	$\alpha,\omega$ -Undecamethyldicarbonsäure, 1,23	2,0	54	140/1	0,79
21	Diäthyl- $\alpha,\omega$ -eicosamethyldicarboxylat, 2,1	2,0	55	150/6 und 160,7	0,06
22	Fumarsäure, 0,6	2,0	56	160/8 und 200/13	0,58
23	Dimethylisophthalat, 0,50 Dimethylterephthalat, 0,50	2,0	54	150/4 und 200/30	0,60
24	Isophthalamid, 0,42 Terephthalamid, 0,42	2,0	52	200/28,5	1,35
25	Dimethylterephthalat, 0,49 Sebacinsäure, 0,51	2,0	57	140/6 und 160/7,5	0,37

\*) In der vorstehenden Tabelle ist die reduzierte spezifische Viskosität ( $\eta_{sp}/C$ ) der Wert, der in konzentrierter Schwefelsäure bei 30°C und bei einer Konzentration von 0,2 g/100 ml erhalten wird.

#### Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Polybenzimidazolen auf der Basis von aromatischen Tetraminen und Dicarbonsäuren durch Polykondensation in der Schmelze, dadurch gekennzeichnet,

net, daß man mindestens ein Salz aus einem aromatischen Tetramin und einer anorganischen Säure mit mindestens einer Dicarbonsäure oder einem ihrer polykondensationsfähigen Derivate in Gegenwart einer Polyphosphorsäure der allgemeinen Formel



(n = ganze Zahl von 1 bis 6) auf 100 bis 250°C erhitzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,8 bis 1,2 Mol Dicarbonsäure oder deren Derivat je Mol des anorganischen Salzes eines aromatischen Tetramins verwendet.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polyphosphorsäure in 5- bis 40facher Menge des Gewichts des anorganischen Säuresalzes des aromatischen Tetramins verwendet.